



---

1 / 1 WPAT - ©The Thomson Corp.

- AN - 1994-192629 [24]
- XA - C1994-087910
- TI - Phosphatisation of metal, esp. galvanised steel strip using bath contg. water-soluble organic acids in addn. to other named components, gives phosphate coating of 0.8-3 g/m<sup>2</sup> prior to e.g. enamelling
- DC - E19 M14
- PA - (HENK) HENKEL KGAA
- IN - ENDRES H; RIESOP J
- NP - 2
- NC - 18
- PN -  DE4241134 A1 19940609 DW1994-24 C23C-022/12 Ger 11p \*  
AP: 1992DE-4241134 19921207
-  WO9413856 A1 19940623 DW1994-26 C23C-022/17 Eng 34p  
AP: 1993WO-EP03339 19931129
- PR - 1992DE-4241134 19921207
- IC - C23C-022/17; C23C-022/18; C23C-022/36; C23C-022/05
- ICAA - C23C-022/17 [2006-01 A - I R - -]; C23C-022/18 [2006-01 A - I R - -]; C23C-022/36 [2006-01 A - I R - -]
- ICCA - C23C-022/05 [2006 C - I R - -]
- DS - WO9413856  
National States: JP US  
Regional States: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC  
NL PT SE
- AB - DE4241134 A  
Phosphatisation of metal surfaces, esp. zinc-coated or zinc alloy coated steel strip, is performed using a phosphatising bath contg. 1.0-6.0 g/l Zn, 8-25 g/l PO<sub>4</sub> 3-, 2-6 points free acid and 16-35 points total acid. Treatment lasts for 2-20 sec. at 30-60 deg.C. The bath also contains water-soluble organic acids having first dissociation constants, pK<sub>1</sub>, lying between the first and second dissociation constants; pK<sub>1</sub> and pK<sub>2</sub>, of phosphoric acid. Also claimed is the use of the process for prodn. of phosphate layers of specific density 0.8-3, esp. 1-2.5 g/m<sup>2</sup>, on zinc-coated or zinc alloy coated steel strip. The organic acid is present in the bath at a concn. of 0.008-0.15, esp. 0.01-0.12 mol./l, and has a pK<sub>a</sub> of 2.1-7.2, esp. 2.8-5. Suitable acids include carboxylic, sulphonic and phosphinic acids and mixts. thereof, with suitable carboxylic acids including alpha-

chloropropionic, chloroacetic, phthalic, fumaric, citric, sulphanilic, cyclohexane-1,1-dicarboxylic, alpha-naphthol carboxylic, formic, o-toluic, Beta-chloropropionic, Beta-naphthol carboxylic, benzoic, phenylacetic, glutaric, 3,4-dihydroxybenzoic, acetic, butyric and propionic acids. The phosphatising bath contains nitrates, and, in addn., may contain an oxidising agent selected from nitrates, chlorates, bromates, organic aromatic nitro-cpds., hydroxylamine and its salts and complexes, and hydrogen peroxide or peroxo-cpds.. the bath also contains fluoride, either free or as a complex cpd., and at least one further cation selected from the following group: Ni(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Ca(II) (all at concns. of 0.5-5.0 g/l), Fe(II) (at a concn. of 0-2 g/l) and/or Cu(II) (at a concn. of 3-50 mg/l).

USE/ADVANTAGE: Pretreatment of metal surfaces before e.g. enamelling. Partic. good enamel adhesion and corrosion resistance. General sequence of the process for phosphatising galvanised steel involves: (1) degreasing by spraying with a 1.5 wt.% soln. of strongly alkaline cleaning agent (Ridoline RTM C72, Henkel) at 55 deg.C for 15 sec.; (2) rinsing by immersion in process water; (3) activation by spraying with a 0.5 wt.% soln. of titanium phosphate-contg. activating agent (Fixodine RTM 950, Henkel) at 25-30 deg.C for 4 secs.; (4) phosphatisation by spraying with a phosphate bath at 52 deg.C for 5-7 secs.; (5) rinsing by spraying with tap water; and (6) blow drying with compressed air.

**MC** - CPI: E10-A09B7 E10-B02D5 E10-C02A E10-C02C2 E10-C02F  
E10-C03 E10-C04C E10-C04F E10-C04J2 E10-C04L1 M14-D02

**UP** - 1994-24

**UE** - 1994-26

Search statement 2

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 41 134 A 1**

⑤① Int. Cl. 5:  
**C 23 C 22/12**  
C 23 C 22/17  
C 23 C 22/13  
C 23 C 22/16  
C 23 C 22/18

②① Aktenzeichen: P 42 41 134.3  
②② Anmeldetag: 7. 12. 92  
④③ Offenlegungstag: 9. 6. 94

DE 42 41 134 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Endres, Helmut, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Riesop,  
Jörg, 5014 Kerpen, DE

⑤④ Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, insbesondere von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern, mit Phosphatierbädern, enthaltend:

Zink 1,0 bis 6,0 g/l

Phosphat 8 bis 25 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$

Freie Säure 2 bis 6 Punkte und

Gesamtsäure 16 bis 35 Punkte

bei Behandlungszeiten von 2 bis 20 Sekunden, bei Temperaturen im Bereich von 30°C bis 60°C, wobei die Phosphatierbäder weiterhin wasserlösliche organische Säuren enthalten, deren Dissoziationskonstante, angegeben als pK-Wert für die erste Dissoziationsstufe zwischen den Dissoziationskonstanten der ersten Stufe und der zweiten Stufe der im Phosphatierbad enthaltenen Phosphorsäure liegt.

DE 42 41 134 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen (Phosphatierung) mit Hilfe von sauren Phosphatlösungen auf der Basis von Zinkphosphat und gegebenenfalls weiteren zweiwertigen Metallkationen, die als erfindungsgemäße Komponente organische Säuren mit einem definierten pK-Wert enthalten.

Die Erfindung liegt damit auf dem Gebiet der Oberflächenbehandlung von Metallen, insbesondere der Vorbehandlung vor einer Lackierung. Im engeren Sinne betrifft sie die Phosphatierung von Oberflächen aus Zink, verzinktem oder legierungsverzinktem einschließlich aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahlbändern. Unter Phosphatierung versteht man die Behandlung mit wäßrigen sauren Lösungen, die als wesentliche Komponenten Zink- und Phosphationen sowie gegebenenfalls Oxidationsmittel ("Beschleuniger") enthalten. Neben Zink können in solchen Lösungen je nach Anwendungszweck weitere Kationen wie beispielsweise Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen(II), Magnesium oder Calcium vorhanden sein.

Die Phosphatierung von Stahl, Zink und Aluminium ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Erleichterung von Umformprozessen, zur Gleiterleichterung und insbesondere zur Verbesserung von Korrosionsschutz und Lackhaftung auf den Oberflächen der genannten Metalle (vergl. W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen", Eugen G. Leuze Verlag, 2. Auflage 1988). Die Phosphatierung stellt ein Beispiel für eine sogenannte Konversionsbehandlung von Metalloberflächen dar, da hierbei aus der Metalloberfläche stammende Metallionen in die Schicht mit eingebaut werden. Im Kraftfahrzeugbau hat sich die sogenannte "Niedrigzink-Phosphatierung" durchgesetzt, bei der die Behandlungslösungen Zinkgehalte von etwa 0,3 bis 2 g/l aufweisen. Als Vorbehandlung vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung haben sich Phosphatierv Verfahren besonders bewährt, bei denen die Behandlungslösungen neben Zink noch Mangan- und Nickelionen in Mengen von jeweils etwa 0,3 bis 2 g/l enthalten. Sie werden kurz als "Triktion-Phosphatierv Verfahren" bezeichnet. In Verbindung mit einer Chromhaltigen oder Chrom-freien Nachspülung erfüllen solche Phosphatierv Verfahren die derzeit geltenden Anforderungen hinsichtlich des Korrosionsschutzes und der Lackhaftung auf den genannten Substraten. Aus toxikologischen Gründen ist man derzeit bemüht, Nickel durch andere zweiwertige Metalle, beispielsweise Kupfer oder Magnesium, zu ersetzen.

Im Automobil- und insbesondere im Haushaltsgerätebau zeigt sich eine Tendenz zum Einsatz von im Stahlwerk vorphosphatierten verzinkten Stahlbändern, um die günstigeren Umformeigenschaften zu nutzen und um chemische Behandlungsschritte vor der Lackierung einzusparen. Daher gewinnen Phosphatierv Verfahren an Bedeutung, die unter den Bedingungen der kurzen Phosphatierzeiten der Bandanlage von wenigen Sekunden zu qualitativ hochwertigen Phosphatschichten führen. Die Behandlung selbst kann im Spritzen, im Tauchen oder in kombinierten Verfahren erfolgen.

Im Stand der Technik ist es bekannt, Phosphatierbäder zur Herstellung von Stahldraht bei niedrigen Werten für die freie Säure mit Carbonsäuren zu versetzen, die bestimmte chemische Wirkungen entfalten sollen. Beispielsweise wird in der EP-A-0 269 138 der Einsatz chelatisierend wirkender mehrbasischer Carbonsäuren wie Weinsäure und Zitronensäure beschrieben. In der EP-A-0 175 606 wird ein Phosphatierv Verfahren vorgeschlagen, bei dem durch die Wirkung reduzierender Carbonsäuren, wie Ascorbinsäure oder Oxalsäure, Eisen im zweiwertigen Zustand in Lösung gehalten wird. In der EP-A-0 154 367 werden Phosphatierlösungen mitgeteilt, die Nitrit und/oder Nitrobenzolsulfonat als Beschleuniger und außerdem einen Gehalt an Aktivatoren enthalten. Dabei werden unter "Aktivatoren" neben chelatisierend wirkenden Carboxylationen wie Glykolat, Nitrilotriacetat, Ethylendiamintetraacetat, Citrat und Tartrat auch die einbasischen Carboxylate Formiat und Trichloracetat aufgeführt. Als wirksame Konzentrationen werden für Formiat 5 bis 15 g/l, für Trichloracetat 2 bis 15 g/l genannt. Diese Bäder arbeiten mit relativ geringen Zinkgehalten von 0,2 bis 0,5 g/l.

In der EP-A-0 361 375 werden Nickel-haltige Zink-Phosphatierbäder mit einem Gehalt an Ameisensäure bzw. Formationen beansprucht. Aufgrund seiner reduzierenden Wirkung soll das Formiat bei Zinkgehalten des Bades zwischen 0,5 und 2 g/l den Nickeleinbau in die Phosphatschicht fördern. Da diese Reduktionsreaktion eine gewisse Zeit benötigt, wird die Phosphatierung vorzugsweise im Tauchen und zweckmäßigerweise für die Dauer von 30 bis 180 Sekunden vorgenommen.

In der SU-A-1 076 494 wird mitgeteilt, daß Zugabe von 2-Brompropionsäure zu Zinkphosphatierbädern den Korrosionswiderstand der Phosphatschicht erhöht. Das angegebene Verfahren mit Phosphatierzeiten von 10 bis 25 Minuten und Temperaturen von 80 bis 85°C ist jedoch für moderne Phosphatierv Verfahren, insbesondere für Bandphosphatierung ohne Bedeutung. Schließlich ist aus der SU-A-800 240 die Verwendung von Natriumformiat bei der Zinkphosphatierung von cadmierten Oberflächen bekannt.

Der Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Phosphatierung bereitzustellen, mit dem unter den Bedingungen einer Bandphosphatierung, d. h. bei Behandlungszeiten von weniger oder gleich 20 Sekunden auf Metalloberflächen, insbesondere auf verzinktem Stahl, auch dann noch eine ausreichend dichte Phosphatschicht erzeugt wird, wenn zur Vermeidung von Schlammbildung ein relativ hoher Wert der freien Säure eingestellt wird. Hierdurch wird weiterhin der technisch erwünschte Nebeneffekt erzielt, den Chemikalienverbrauch für das Abstumpfen der aus Stabilitätsgründen stark sauer eingestellten Phosphatierbad-Konzentrate zu verringern.

Der Begriff der "freien Säure" ist auf dem Phosphatiergebiet allgemein geläufig und wird beispielsweise in dem oben genannten Lehrbuch von Rausch erläutert. Erfindungsgemäß wird unter der Punktzahl der "freien Säure" speziell die Anzahl Milliliter 0,1-normaler Natronlauge verstanden, die verbraucht wird, wenn man 10 ml Badlösung, auf 40 ml mit entsalztem Wasser verdünnt, mit Hilfe einer pH-Elektrode auf pH = 4 titriert. Entsprechend wird unter der Punktzahl der "Gesamtsäure" der Verbrauch an Milliliter 0,1-normaler Natronlauge bis zur Titration der Badprobe auf pH = 8,5 verstanden.

Phosphatierbäder mit einem hohen Wert der freien Säure haben jedoch prinzipiell den Nachteil, daß sich bei

zu geringer Flutung eine hohe Konzentration von Zinkionen ( $> 2,5 \text{ g/l}$ ) im Bad aufbauen kann. Sie ist eine Folge des Anlössens der Zinkbeschichtung durch den Säureangriff. Bei modernen Phosphatierbädern, die außer Zink noch weitere zweiwertige Metalle wie Nickel und/oder Mangan enthalten, führt dies dazu, daß der technisch erwünschte Einbau dieser Metallionen in die Zinkphosphatschicht aus Gleichgewichtsgründen zurückgedrängt wird. In einem zweiten Aspekt liegt daher der Erfindung die Aufgabe zugrunde, auch bei hohen Zinkkonzentrationen in der Badlösung Phosphatschichten mit einem ausreichend hohen Gehalt an Nickel und/oder Mangan zu erzeugen. Als ausreichend hohe Gehalte an Nickel werden allgemein Werte oberhalb von 0,4 Gew.-%, als ausreichend hohe Gehalte von Mangan Werte oberhalb von 3 Gew.-% angesehen. Diese zusätzlichen Metalle führen unter diesen Bedingungen zu besonders günstigen Eigenschaften hinsichtlich Lackhaftung und Korrosionsschutz.

Die vorgenannten Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, insbesondere von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern, mit Phosphatierbädern enthaltend:

Zink(II)-Kationen	1,0 bis 6,0 g/l,
Phosphat-Anionen	8 bis 25 g/l $\text{PO}_4^{3-}$ ,
Freie Säure	2 bis 6 Punkte und
Gesamtsäure	16 bis 35 Punkte

bei Behandlungszeiten von 2 bis 20 Sekunden und bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 60°C, wobei die Phosphatierbäder weiterhin wasserlösliche organische Säuren enthalten, deren Dissoziationskonstante, angegeben als pK-Wert für die erste Dissoziationsstufe zwischen den Dissoziationskonstanten der ersten Stufe und der zweiten Stufe der im Phosphatierbad enthaltenen Phosphorsäure liegt.

Das Verfahren wird zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere von verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, eingesetzt. Die Verzinkung kann elektrolytisch oder in einem Schmelztauchprozeß erfolgen. Als Legierungskomponenten der Zinkschicht kommen Eisen, Nickel und Aluminium in Betracht. Die Zink- oder Zinklegierungsaufgabe kann beidseitig oder — soweit technisch realisierbar — einseitig aufgebracht sein. Für einseitig verzinkte Substrate hat das Verfahren den Vorteil, eine metallisch blanke Stahlseite zu hinterlassen.

Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung wurde überraschenderweise gefunden, daß die genannten organischen Säuren eine Erhöhung der Schichtgewichte der Phosphatschicht gegenüber vergleichbaren Bädern bewirken.

Erfindungsgemäß ist eine Schichtgewichts-steigernde Wirkung für alle wasserlöslichen organischen Säuren zu erwarten, deren Dissoziationskonstanten (angegeben als pK-Werte und zitiert nach: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71. Auflage, 1990—1991), ggf. für die erste Dissoziationsstufe, zwischen den Dissoziationskonstanten der ersten ( $\text{pK} = 2,1$ ) und der zweiten Stufe ( $\text{pK} = 7,2$ ) der im Phosphatierbad im Überschuß vorhandenen Phosphorsäure liegen. Da die Pufferwirkung einer Säure bei demjenigen pH-Wert am ausgeprägtesten ist, der dem pK-Wert der Säure entspricht, sind diejenigen Säuren bevorzugt, deren pK-Werte in einem Bereich zwischen dem pH-Wert des Phosphatierbades und etwa zwei Stufen darüber liegen. Demgemäß sind organische Säuren mit pK-Werten, gegebenenfalls für die erste Dissoziationsstufe, zwischen 2,8 und 5 besonders bevorzugt. Dieses Intervall ergibt sich daraus, daß der pH-Wert in der Grenzschicht zwischen ausgebildeter Phosphatschicht und Phosphatierbad mindestens so hoch ist, wie der pH-Wert in der Phosphatierlösung (ca. 2,8). Da nach Abschluß des Schichtwachstums bei den erfindungsgemäß verwendeten hohen Werten der freien Säure eine Protolysereaktion zwischen der freien Säure des Bades und den tertiären Phosphationen der Schicht eintritt, werden in der Grenzschicht Wasserstoffionen verbraucht, so daß der lokale pH-Wert um eine bis zwei Stufen über dem pH-Wert der freien Lösung liegen wird. Ohne den Einfluß einer in diesem pH-Bereich puffernden Säure führt die Protolysereaktion zu einem Rücklösen der Phosphatschicht.

Nach diesem Modell sind zur Verhinderung des Rücklössens der Schicht und damit zur Erhöhung des Schichtgewichts prinzipiell wasserlösliche organische Säuren bzw. deren Salze geeignet, deren pK-Werte, gegebenenfalls für die erste Dissoziationsstufe, zwischen 2,1 und 7,2 liegen. Bevorzugt eingesetzt werden organische Säuren bzw. deren Salze, deren pK-Werte, gegebenenfalls für die erste Dissoziationsstufe, zwischen 2,8 und 5 liegen. Beispiele für bevorzugte Säuren sind: alpha-Chlorpropionsäure (pK 2,83), Chloressigsäure (pK 2,85), Phthalsäure (pK 2,89), Fumarsäure (pK 3,03), Citronensäure (pK 3,14), Sulfanilsäure (pK 3,23), Cyclohexan-1,1-dicarbonsäure (pK 3,45), alpha-Naphtholcarbonsäure (pK 3,70), Ameisensäure (pK 3,75), o-Toluolcarbonsäure (pK 3,91), beta-Chlorpropionsäure (pK 3,98), beta-Naphtholcarbonsäure (pK 4,17), Benzoesäure (pK 4,19), Phenylessigsäure (pK 4,28), Glutarsäure (pK 4,31), 3,4-Dihydroxybenzoesäure (pK 4,48), Essigsäure (pK 4,75), Buttersäure (pK 4,81) und Propionsäure (pK 4,87). Der wirksame Konzentrationsbereich dieser Säuren liegt zwischen 0,008 und 0,15 mol/l, insbesondere zwischen 0,01 und 0,12 mol/l. Bei geringeren Konzentrationen ist kein ausreichender Effekt festzustellen, höhere Konzentrationen führen zu keiner weiteren Wirkungssteigerung.

Bei der Auswahl der Säuren ist darauf zu achten, daß diese keine schwerlöslichen Salze mit den im jeweiligen Phosphatierbad vorhandenen Kationen bilden. Daher kommen insbesondere aliphatische Carbonsäuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und aromatische Carbonsäuren mit insgesamt maximal 11 Kohlenstoffatome in Frage. Die Kohlenstoffatome können mit elektronegativen Atomen, beispielsweise Halogenatomen, substituiert sein. Beispiele solcher Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure und Halogensubstituierte Derivate hiervon wie beispielsweise Monochloressigsäure. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit sowie der Arbeits- und Entsorgungssicherheit sind halogen- und aromatenfreie niedere Alkansäuren sowie deren Alkalisalze bevorzugt. Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure sind besonders bevorzugt. Kombinationen der beschriebenen Carbonsäuren sind ebenfalls geeignet, wobei dann die oben genannten Grenzen der molaren Konzentrationen für die Summe der Einzelkonzentrationen stehen.

Auch an die verwendbaren Salze der organischen Säuren ist innerhalb des genannten Bereiches der pH-Werte von ca. 2,8 bis 5 lediglich die Bedingung der Löslichkeit im oben genannten Konzentrationsbereich zu stellen. Aus ökonomischen Gründen und um eine Belastung der Phosphatierbäder mit störenden Kationen zu vermeiden, sind Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze sowie die Salze der schichtbildenden Kationen des Phosphatierbades bevorzugt. Schichtbildende Kationen sind Zink und gegebenenfalls Nickel, Kobalt, Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan oder Kupfer. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der organischen Säuren als solche oder in Form ihrer Alkalisalze, speziell der Natriumsalze.

Neben den oben genannten Carbonsäuren können die organischen Säuren in gleicher Weise auch aus Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und deren Gemischen ausgewählt sein.

Bei Phosphatierbädern, die als einziges schichtbildendes Kation Zink enthalten, hat die organische Säure den Effekt, ein höheres Schichtgewicht zu erzeugen, gegenüber sonst gleichen Badparametern. Der Begriff "Schichtgewicht" oder "flächenbezogenen Masse" ist auf dem Phosphatiergebiet allgemein bekannt und wird beispielsweise von Rausch (loc. cit.) zusammen mit einschlägigen Bestimmungsmethoden erläutert. Das Schichtgewicht wird in der Regel in Gramm Phosphatschicht pro m<sup>2</sup> Blechoberfläche ausgedrückt. Für eine nachfolgende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung, werden in der Regel Schichtgewichte der Phosphatschicht zwischen etwa 0,8 und 3 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 1 bis 2,5 g/m<sup>2</sup> angestrebt. Die Ausbildung von Phosphatschichten auf verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern mit Schichtgewichten in den angegebenen Bereichen ist im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt. Höhere Schichtgewichte können wünschenswert sein, wenn man die Phosphatschichten als Gleithilfen für Umformprozesse einsetzen will.

Der Vorteil einer Schichtgewichtserhöhung besteht darin, daß die Badparameter Zinkkonzentration, Gesamt-Phosphatgehalt und freie Säure weiter entfernt vom Phosphatiergleichgewicht eingestellt werden können als ohne den Zusatz einer organischen Säure und daß dennoch technisch befriedigende Phosphatschichten erhalten werden. Bei einer solchen Einstellung der Badparameter sind die Neigung des Phosphatierbades zur Schlamm- bildung und die damit verbundenen Probleme von Badpflege und Schlammmentsorgung deutlich verringert. Der Begriff "Phosphatiergleichgewicht" ist dem Fachmann bekannt und wird beispielsweise von Rausch, (loc. cit. S. 45ff) erläutert. Generell sind damit die Badbedingungen gemeint, bei denen sich ein Niederschlag von tertiärem Zinkphosphat bildet.

Organische Säuren im Sinne der vorliegenden Erfindung entfalten demnach eine technisch erwünschte Wirkung in Phosphatierbädern, die als einziges schichtbildendes Kation Zink enthalten. Besonders bevorzugt ist jedoch die Anwendung in Phosphatierbädern, die außer Zink noch mindestens ein weiteres schichtbildendes Kation wie Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Calcium oder Magnesium enthalten. Derartige Phosphatierbäder enthalten die Kationen aus der Gruppe Mangan(II), Nickel(II), Kobalt(II), Magnesium(II) und Calcium(II) bevorzugt in Mengen von jeweils 0,5 bis 5,0 g/l, Eisen(II) in Mengen von 0 bis 2 g/l und Kupfer(II) in Mengen von 3 bis 50 mg/l. Dabei können diese weiteren schichtbildenden Kationen auch in Kombination miteinander vorliegen, beispielsweise neben Zink noch Nickel und Mangan, wie es bei den sogenannten "Triktion-Phosphatierverfahren" der Fall ist. Weitere mögliche Kombinationen sind Mangan und Kupfer oder Mangan und Magnesium. In solchen Behandlungsbädern hat die Anwesenheit der organischen Säuren neben der Wirkung der Schichtgewichtserhöhung den Effekt, daß der relative Gehalt der Phosphatschicht an den weiteren schichtbildenden Metallen zunimmt. Bekanntermaßen werden hierdurch Lackhaftung und Korrosionsbeständigkeit deutlich verbessert. Aufgrund der bei Bandphosphatierung üblichen kurzen Behandlungszeiten zwischen etwa 2 und 20 Sekunden ist nicht anzunehmen, daß diese Wirkung auf einer chemischen Reaktion beruht. Eine solche chemische Reaktion des reduzierend wirkenden Formiat-Ions wird dementsprechend dem in der EP-A-0 361 375 bei langen Behandlungszeiten von 30 bis 180 Sekunden beobachteten erhöhten Nickel-Einbau in Phosphatschichten zugrunde gelegt.

Die Wirksamkeit der organischen Säuren ist unabhängig vom Beschleunigersystem des Phosphatierbades. Es ist ausreichend, wenn das Bad als einzigen Beschleuniger Nitrat enthält. Bevorzugt ist in diesem Falle ein Nitratgehalt der Phosphatierbäderin einer Menge von 0,5 bis 30 g/l. Das Nitrat kann aber auch ergänzt oder ersetzt werden durch effizientere Beschleuniger, beispielsweise Nitrit, Chlorat, Bromat, organische aromatische Nitroverbindungen, Hydroxylamin und dessen Salze und Komplexe sowie durch Wasserstoffperoxid oder Peroxid-Verbindungen, beispielsweise Perborate. Bevorzugte Konzentrationen derartiger Oxidationsmittel in den Phosphatierbädern liegen in den folgenden Bereichen: Nitrit: 0,01 bis 0,5 g/l; Chlorat, Bromat: 0,5 bis 3 g/l; organische aromatische Nitroverbindungen, beispielsweise Nitrobenzolsulfonsäure: 0,1 bis 2 g/l; Hydroxylamin, dessen Salze oder Komplexe: 0,2 bis 5 g/l, bezogen auf Hydroxylamin; Wasserstoffperoxid oder Peroxid-Verbindungen: 0,01 bis 0,1 g/l, bezogen auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Phosphatierbäder enthalten häufig freies und/oder komplex gebundenes Fluorid. Bei der Phosphatierung verzinkter Oberflächen ist dies insbesondere dann der Fall, wenn schmelztauchverzinktes oder Aluminium-haltiges Material behandelt werden soll. Wird ausschließlich elektrolytisch verzinktes Substrat eingesetzt, ist ein Fluoridzusatz prinzipiell, nicht erforderlich. Zur Erzielung einer besseren Gleichförmigkeit der Phosphatschichten wird jedoch auch in diesen Fällen häufig Fluorid eingesetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt sowohl fluoridhaltige als auch fluoridfreie Phosphatierbäder. Daneben können die Phosphatierbäder weitere schichtbeeinflussend wirkende Komponenten wie Komplexbildner, insbesondere in Form von Hydroxycarbon-säuren, sowie weitere organische oder phosphororganische Säuren oder organische Polymere enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist gleichermaßen für Spritz- oder Tauchverfahren oder kombinierte Spritz-Tauch- oder Tauch-Spritz-Verfahren geeignet. Spritzverfahren sind bevorzugt.

Wie allgemein üblich, wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise als Schritt einer Behandlungskette ausgeübt, die zumindest die Teilschritte Aktivierung (durch eine Titanphosphat-haltige oder titanfreie Vorspülung) und den eigentlichen Phosphatierschritt umfaßt. Sollten die zu behandelnden Bänder nicht direkt aus der Verzinkungstrecke in die Phosphatierstrecke einlaufen, sondern zwischengelagert oder transportiert worden

sein, muß zur Entfernung der dann üblicherweise aufgetragenen Beölung wenigstens eine Entfettungsstufe vorgeschaltet sein. Dabei kann die Aktivierung in die Entfettung integriert sein, wird aber vorzugsweise in einem getrennten Schritt nach Entfettung und Zwischenspülung durchgeführt.

Wenn die phosphatierten Bänder anschließend direkt lackiert oder beispielsweise mit einer organischen Beschichtung, gegebenenfalls als Umformhilfe, versehen werden sollen, ist es üblich, der Phosphatierung eine passivierende Nachspülung mit einem Chrom-haltigen oder Chrom-freien Nachspülmittel folgen zu lassen. Eine solche passivierende Nachspülung unterbleibt, wenn das phosphatierte Material nach Zuschnitt, Formen und Fügen — beispielsweise zu Automobilkarosserien — erneut einer Phosphatierung unterzogen wird. In diesem Fall werden die phosphatierten Bänder lediglich zu Lagerung und Transport eingeölt. Es ist ein besonderes Kennzeichen der Erfindung, daß sie bei einseitig verzinktem Stahl eine Stahlseite hinterläßt, die in dem zweiten Phosphatierschritt bei korrekter Wahl des Phosphatierverfahrens gut phosphatierbar ist.

#### Beispiele

Für die Phosphatierversuche wurde einseitig und beidseitig elektrolytisch verzinkter Stahl verwendet. Allgemeiner Verfahrensablauf:

1. Entfetten mit einem stark alkalischen Reiniger (RIDOLINE® C72, Henkel KGaA), 1,5 Gew.-%-ig, Spritzen bei 55°C, 15 Sek.,
2. Tauchspülen mit VE-Wasser,
3. Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel (FIXODINE® 950, Henkel KGaA), 0,5 Gew.-%-ig, Spritzen bei 25–30°C, 4 Sek.,
4. Phosphatieren mit variablen Phosphatierbädern (s. Beispiele 1 bis 23 und Vergleichsbeispiele 1 bis 7), Spritzen bei 52°C, 5 bis 7 Sek.,
5. Spülen durch Spritzen mit Stadtwasser,
6. Trockenblasen mit Preßluft.

Zur Bestimmung von Schichtgewicht und Schichtzusammensetzung wurden die Phosphatschichten durch Tauchen in 0,5 Gew.-%ige Chromsäurelösung p.a. abgelöst. Die Bestimmung der Metallgehalte der Badlösungen und der Chromsäurelösungen der Schichten erfolgte über Atomabsorptions-Spektroskopie. Phosphat-Gehalte der Bäder wurden photometrisch bestimmt.

Die freie Säure wurde durch Zugabe von 65 Gew.-%iger Salpetersäure eingestellt.

#### Beispiel 1

Es wurde ein Phosphatierbad mit folgender Zusammensetzung im oben beschriebenen Verfahrensablauf eingesetzt:

Zn(II)	2,4 g/l	
Mn(II)	0,86 g/l	
Ni(II)	0,74 g/l	40
Phosphat	10,80 g/l	
Nitrat	12,00 g/l	
Fluorid	185 ppm	
freie Säure	6,5 Punkte	45
Gesamtsäure	27 Punkte	
Carboxylatanion	1,5 g/l Formiat	

Als Substrat wurde beidseitig elektrolytisch verzinkter Stahl (ZE) eingesetzt. Die erhaltenen Schichtwerte sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

#### Beispiele 2 bis 6 und Vergleichsbeispiele 1 und 2

Analog Beispiel 1 wurde entsprechend der nachfolgenden Tabelle 1 die Phosphatierung durchgeführt.

Tabelle 1

Badwerte	Vergl. 1	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Vergl. 2	Beisp. 4	Beisp. 5	Beisp. 6
Zn (g/l)	2,8	2,4	2,81	2,70	2,85	2,84	2,84	2,83
Mn (g/l)	0,94	0,86	1,33	1,27	1,36	1,36	1,36	1,33
Ni (g/l)	0,76	0,74	0,98	0,94	0,96	0,96	0,96	0,96
Phosphat(g/l)	11,8	10,8	11,5	11,3	11,5	11,5	11,5	11,5
Nitrat (g/l)	12	12	13	14	10	11	12	13
Fluorid (ppm)	190	185	180	170	170	170	165	165
Freie Säure (Punkte)	4,0	6,5	3,45	3,54	2,88	2,88	2,90	2,94
Gesamtsäure (Punkte)	25,5	27	22,5	32,5	19,3	19,9	21,0	21,9
Carboxylat (Anion, g/l)	-	Formiat 1,5	Acetat 3,0	Acetat 4,0	-	Acetat 1,0	Acetat 2,0	Acetat 3,0
Schichtwerte								
Schichtgew. (g/m <sup>2</sup> )	0,94	2,61	1,23	1,54	1,04	1,21	1,44	1,59
Zn (Gew.-%)	44,6	43,2	47,0	46,5	50,4	49,3	47,0	44,1
Mn (Gew.-%)	2,1	3,3	3,42	3,48	3,32	3,35	3,75	3,73
Ni (Gew.-%)	0,23	0,35	0,40	0,42	0,39	0,40	0,39	0,43

Der Vergleich von Beispiel 1 mit Vergleichsbeispiel 1 zeigt die deutliche Erhöhung des Schichtgewichts unter dem Einfluß von Formiat. Der Gehalt der Phosphatschicht an Mn und Ni erhöht sich um ca. 1/3. Rasterelektronenmikroskop (= REM)-Aufnahmen eines Blechs nach Vergleichsbeispiel 1 zeigen eine stark angeätzte, löchrige Phosphatschicht, während die Aufnahmen eines Blechs nach Beispiel 1 ein intaktes Schichtbild zeigen.

Beispiel 3 verdeutlicht gegenüber dem Beispiel 2 den Schichtgewichts-steigernden Effekt höherer Acetatmen-  
gen bei hohen Werten der freien Säure. Die Metallgehalte der Schicht werden hierbei nicht beeinflusst.

Beispiele 4 bis 6 belegen gegenüber Vergleichsbeispiel 2 den Einfluß von steigenden Mengen Acetat bei konstanten Werten der freien Säure auf das Schichtgewicht. Der Mn-Gehalt der Schicht steigt tendenziell an, während Ni praktisch unbeeinflusst bleibt.



Analog Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von einseitig elektrolytisch verzinktem Stahl, wurden die Phosphatierungen entsprechend der nachfolgenden Tabelle 2 durchgeführt.

Tabelle 2

Badwerte		Vergl. 3	Beisp. 7	Beisp. 8
Zn(II)	(g/l)	2,85	2,85	2,83
Mn(II)	(g/l)	1,36	1,36	1,33
Ni(II)	(g/l)	0,96	0,96	0,96
Phosphat	(g/l)	11,5	11,5	11,5
Nitrat	(g/l)	10	11,5	13
Fluorid	(ppm)	170	170	165
Freie Säure (Punkte)		2,88	2,90	2,94
Gesamtsäure (Punkte)		19,3	21,0	21,9
Carboxylat (Anion, g/l)		-	Acetat 1,5	Acetat 3,0
Schichtwerte				
Schichtgew.	(g/m <sup>2</sup> )	1,11	1,31	1,59
Zn (Gew.-%)		48,3	45,9	47,3
Mn (Gew.-%)		3,37	4,62	5,25
Ni (Gew.-%)		0,43	0,39	0,46
REM Stahl- seite		blank	blank	vereinzelt Kristalle

Beispiele 7 und 8 machen gegenüber Vergleichsbeispiel 3 deutlich, daß auf der Zinkseite von einseitig elektrolytisch verzinktem Stahl bei einem gegebenen Wert der freien Säure ebenfalls eine Erhöhung des Schichtgewichts durch steigende Acetatmengen im Phosphatierbad bewirkt wird. Dabei wird eine deutliche Zunahme des Mn-Gehalts der Schicht beobachtet. Bei einem Acetatgehalt von 1,5 g/l blieb die Stahlseite blank und unphosphatiert. Bei 3 g/l war sie für das Auge ebenfalls blank, REM-Aufnahmen zeigten jedoch vereinzelt Phosphatkristalle auf der Stahlseite. Auf der Zinkseite zeigen REM-Aufnahmen der Schicht nach Vergleichsbeispiel 3 eine stark mit Ätzlöchern durchsetzte Phosphatschicht, während die Aufnahme der Schicht nach Beispiel 8 ein unversehrtes Schichtbild aufweist.

Analog Beispiel 1 wurden die Phosphatierungen gemäß der Tabelle 3 unter Verwendung von beidseitig elektrolytisch verzinktem Stahl durchgeführt. Die erhaltenen Schichtwerte sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu

entnehmen.

Tabelle 3

5	Badwerte	Vergl.4	Beisp.9	Beisp.10	Beisp.11	Beisp.12
10	Zn(II) (g/l)	3,3	3,3	3,3	3,4	3,4
	Mn(II) (g/l)	1,26	1,24	1,23	1,24	1,21
	Ni(II) (g/l)	0,97	1,00	0,95	0,97	0,92
15	Phosphat (g/l)	12,2	11,7	11,6	11,3	11,3
	Nitrat (g/l)	11	12	13	14	16
20	Fluorid (ppm)	180	180	-	-	-
	Freie					
	Säure (Punkte)	3,1	3,0	4,1	4,1	4,1
25	Gesamt-					
	säure (Punkte)	20,5	20,9	22,0	22,4	22,7
30	Carboxylat	-	Formiat	Formiat	Formiat	Formiat
	(Anion, g/l)		0,9	0,9	1,4	2,0
35	<hr/> Schichtwerte <hr/>					
40	Schichtgew.	1,30	1,71	1,26	1,72	1,96
	(g/m <sup>2</sup> )					
45	Ni (Gew.-%)	0,36	0,41			
	Mn (Gew.-%)	3,2	3,5			

Beispiele 9 bis 12 zeigen gegenüber dem Vergleichsbeispiel 4 die Schichtgewichts-erhöhende Wirkung steigender Formiat-Konzentrationen bei gegebenen Werten der freien Säure und in Beispiel 9 die Erhöhung des Ni- und Mn-Gehalts der Phosphatschicht um etwa 10% relativ.

Beispiele 13 bis 15, Vergleichsbeispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden unter Verwendung von beidseitig elektrolytisch verzinktem Stahl die Phosphatierungen gemäß der Tabelle 4 durchgeführt.

Tabelle 4

Badwerte	Vergl. 5	Beisp. 13	Beisp. 14	Beisp. 15	
Zn (g/l)	3,4	3,5	3,7	3,25	5
Mn (g/l)	1,26	1,20	1,23	1,22	
Ni (g/l)	0,98	0,94	0,97	0,97	10
Phosphat (g/l)	11,7	11,5	11,6	12,1	
Nitrat (g/l)	11	12	13	14	
Fluorid (ppm)	175	175	175	175	15
Freie					
Säure (Punkte)	3,4	3,5	3,7	3,7	
Gesamt-					20
säure (Punkte)	21,1	21,8	22,1	22,3	
Carboxylat	-	Formiat	Formiat	Formiat	25
(Anion, g/l)		0,9	1,4	2,0	
Schichtwerte					30
Schichtgew.	1,24	1,62	1,83	2,06	
(g/m <sup>2</sup> )					
Ni (Gew.-%)	0,35	0,37	0,38	0,43	35
Mn (Gew.-%)	3,1	3,3	3,3	3,3	

Beispiele 13 bis 15 gegenüber Vergleichsbeispiel 5 sind weitere Belege für die Schichtgewichts-erhöhende Wirkung steigender formiat-Mengen bei nahezu gleichen oder sogar leicht ansteigenden Werten der freien Säure. Der Ni-Gehalt der Schichten steigt hier deutlich, der Mn-Gehalt kaum an.

Beispiele 16 bis 18 Vergleichsbeispiel 6

Analog Beispiel 1 wurden die Phosphatierungen gemäß der nachfolgenden Tabelle 5 unter Verwendung von einseitig oder beidseitig elektrolytisch verzinktem Stahl mittels eines fluoridfreien Bades durchgeführt.

Das Phosphatierbad aus Vergleichsbeispiel 6 wurde hierbei mit 3 g/l Ameisensäure (Carboxylat) versetzt und die freie Säure durch Natriumcarbonat abgestumpft. Das Phosphatierbad aus Beispiel 16 wurde mit 0,5 ml 65 Gew.-%iger Salpetersäure pro 1 Badlösung versetzt (Beispiel 17). Das Phosphatierbad aus Beispiel 17 wurde mit 0,6 ml 65 Gew.-%iger Salpetersäure pro 1 Badlösung versetzt (Beispiel 18).

Tabelle 5

	Badwerte	Vgl. 6	Beisp. 16	Beisp. 17	Beisp. 18
5					
	Zn(II) (g/l)	1,9	siehe Vgl.6	siehe Vgl. 6	siehe Vgl.6
10	Ni(II) (g/l)	0,7	"	"	"
	Mn(II) (g/l)	1,0	"	"	"
	Na <sup>+</sup> (g/l)	1,6	"	"	"
15	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/l)	13,5	"	"	"
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/l)	8,5	"	"	"
20	Freie Säure (Punkte)	2,90	3,22	4,33	5,1
	Gesamt-säure (Punkte)	21,2	21,6	22,4	23,1
25	Carboxylat (Anion g/l)	-	3,0	3,0	3,0
30					
	Schichtwerte				
35	Schichtgew. (g/m <sup>2</sup> )*	0,86	3,10	1,91	1,80
40	Schichtgew. (g/m <sup>2</sup> )**	1,10	3,13	2,30	2,07

\* ZE einseitig (Zinkseite)

\*\* ZE beidseitig

Beispiele 19 bis 23, Vergleichsbeispiel 7

Analog Beispiel 1 wurde die Phosphatierung durchgeführt.

Es wurde ein Phosphatierbad folgender Zusammensetzung zubereitet:

Zn(II)	3,1 g/l
Mn(II)	1,1 g/l
Ni(II)	0,8 g/l
Phosphat	11,8 g/l
Nitrat	12 g/l
Fluorid	180 ppm

freie Säure	3,5 Punkte
Gesamtsäure	22,3 Punkte

Die Lösung wurde in verschiedene Phosphatierbäder aufgeteilt und die einzelnen Bäder mit jeweils 2,5 g/l unterschiedlicher organischer Säuren versetzt. Tabelle 6 enthält die Schichtgewichte, die nach dem allgemeinen Verfahrensablauf auf beidseitig elektrolytisch verzinktem Stahl erhalten wurden.

Tabelle 6

5

Beisp. Nr.	Säure	Schichtgew. (g/m <sup>2</sup> )
Vergl. 7	keine	1,05
Beisp. 19	Benzoessäure	1,55
Beisp. 20	Propionsäure	1,84
Beisp. 21	Chloressigsäure	1,43
Beisp. 22	Sulfanilsäure	1,38
Beisp. 23	Fumarsäure	1,63

10

15

20

## Patentansprüche

25

1. Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, insbesondere von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern, mit Phosphatierbädern enthaltend:

Zink	1,0 bis 6,0 g/l
Phosphat	8 bis 25 g/l PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
freie Säure	2 bis 6 Punkte und
Gesamtsäure	16 bis 35 Punkte

30

bei Behandlungszelten von 2 bis 20 Sekunden, bei Temperaturen im Bereich von 30°C bis 60°C, wobei die Phosphatierbäder weiterhin wasserlösliche organische Säuren enthalten, deren Dissoziationskonstante, angegeben als pK-Wert für die erste Dissoziationsstufe zwischen den Dissoziationskonstanten der ersten Stufe und der zweiten Stufe der im Phosphatierbad enthaltenen Phosphorsäure liegt.

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pK-Wert der organischen Säuren im Bereich von 2,1 bis 7,2, insbesondere von 2,8 bis 5, liegt.

40

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der organischen Säuren im Bereich von 0,008 bis 0,15 mol/l, insbesondere von 0,01 bis 0,12 mol/l, liegt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuren ausgewählt sind aus Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und deren Gemische.

45

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure ausgewählt ist aus alpha-Chlorpropionsäure, Chloressigsäure, Phthalsäure, Fumarsäure, Citronensäure, Sulfanilsäure, Cyclohexan-1,1-dicarbonsäure, alpha-Naphtholcarbonsäure, Ameisensäure, o-Toluolcarbonsäure, beta-Chlorpropionsäure, beta-Naphtholcarbonsäure, Benzoessäure, Phenylelessigsäure, Glutarsäure, 3,4-Dihydroxybenzoessäure, Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure.

50

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierbäder Nitrat enthalten.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierbäder wenigstens ein Oxidationsmittel, ausgewählt aus Nitrit, Chlorat, Bromat, Hydroxylamin oder dessen Salzen und Komplexen, organischen aromatischen Nitroverbindungen sowie Wasserstoffperoxid oder Peroxid-Verbindungen enthalten.

55

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierbäder freies und/oder komplex gebundenes Fluorid enthalten.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierbäder wenigstens ein weiteres Kation, ausgewählt aus der Gruppe Nickel(II), Kobalt(II), Mangan(II), Magnesium(II) und Calcium(II) in Mengen von jeweils 0,5 bis 5,0 g/l und/oder Eisen(II) in Mengen von 0 bis 2 g/l und/oder Kupfer(II) in Mengen von 3 bis 50 mg/l enthalten.

60

10. Verwendung des Verfahrens wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 definiert zur Herstellung von Phosphatschichten auf verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,8 bis 3 g/m<sup>2</sup>, insbesondere von 1 bis 2,5 g/m<sup>2</sup>.

65